

(19)日本国特許庁（ＪＰ）

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8－143696

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/14	C F F			
B 3 2 B 1/02	Z A B	9349-4F		
5/18				
C 0 8 G 18/08	N G P			
// (C 0 8 G 18/08				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L （全 5 頁） 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-283718

(71)出願人 000001889

(22)出願日 平成6年(1994)11月17日

三洋電機株式会社  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 竹政 一夫  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 清水 隆幸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 山岡 和司  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 岡田 敬

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 断熱箱体

(57)【要約】

【目的】 規制冷媒のみならず規制外冷媒をも使用することなく、断熱性や接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームを使用した断熱箱体を提供する。

【構成】 断熱箱体は外箱と内箱との間に、ポリオールとイソシアネートとを発泡剤で反応させた発泡断熱材を充填した形成する。前記発泡剤は塩素を含まない非可燃性のH F C冷媒を1， 1， 1， 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタンの群から選び、塩素とフッ素とを含まないH C冷媒をnペンタン、イソペンタン及びシクロペンタンの群から選んで混合して形成される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】 外箱と内箱との間に、ポリオールとイソシアネートとを発泡剤で反応させた発泡断熱材を充填した断熱箱体において、前記発泡剤は塩素を含まない非可燃性のＨＦＣ冷媒の母材に、塩素とフッ素とを含まないＨＣ冷媒の溶剤を混合して形成したことを特徴とする断熱箱体。

【請求項2】 外箱と内箱との間に、ポリオールとイソシアネートとを発泡剤で反応させた発泡断熱材を充填した断熱箱体において、前記発泡剤は塩素を含まない非可燃性のHFC冷媒を1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタンの群から選び、塩素とフッ素とを含まないHC冷媒をnペンタン、イソペンタン及びシクロペンタンの群から選んで混合して形成したことを特徴とする断熱箱体。

【請求項3】 発泡剤はHFC冷媒を50重量%以上、HC冷媒を50重量%以下混合したことを特徴とする請求項1及び2に記載された断熱箱体。

## 【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】この発明は冷蔵庫や保冷庫に使用する断熱材に係わり、特にウレタンフォームの製造に使用される発泡剤に塩素を含まない冷媒を使用した断熱箱体に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】従来一般に、冷蔵庫等を構成する断熱箱体は、例えば実公昭60-11430号公報に示される如く、外箱と内箱との間に、ポリオール成分とイソシアネート成分とを発泡剤の存在下で反応させてなる硬質ポリウレタンフォームを充填して形成される。ここで、硬質ポリウレタンフォームは通常ポリオール成分とイソシアネート成分とを発泡剤、反応触媒及び整泡剤の存在下において反応させることにより得られる。一般に独立気泡を有する硬質ポリウレタンフォームは優れた断熱性を生産性よく得られるため、発泡剤として、ガスの熱伝導率が極めて小さく、また低沸点でかつ常温で液体であり、不燃性、低毒性である等の優れた特性を有するトリクロロフルオロメタン（以下R11という）が使用されている（特開昭62-81414号公報参照）。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の断熱箱体の発泡剤として使用されるR11は、難分解性CFC冷媒の1つであり、この種の難分解性CFC冷媒が大気中に放出されると成層圏におけるオゾン層に悪影響を与えたり温室効果による地表温度上昇が生じるとされ、近年世界的な環境汚染の問題となり、これら難分解性CFC冷媒の生産や消費を規制するようになった。

【0004】このため、代替品の開発が世界的に進められており、発泡剤としては例えば易分解性CFC冷媒である1, 1-ジクロロ-2, 2, 2トリフルオロエタン

2

(以下R 1 2 3という)が最も有望な候補としてあがった。

【0005】しかし、R123は、従来のR11に比べ、ガスの熱伝導率が約10%大きく、硬質ポリウレタンフォームに使用した場合、断熱性が劣るという欠点があった。また、沸点が高いことから反応性が遅くなり、圧縮強度や寸法安定性の低下、更に脱型時間が長くなる等の物性低下を生じる。

【０００６】一方、上述した環境保護の見地から、規制  
10 冷媒だけに留まらず、規制外冷媒についても廃止する方向で全廃が要望されている。

【０００７】この発明は上記の問題を解決するもので、規制冷媒のみならず規制外冷媒をも使用することなく、断熱性や接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームを使用した断熱箱体を提供することを目的とするものである。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、外箱と内箱との間に、ポリオールとイソシアネートとを発泡剤で反応させた発泡断熱材を充填した断熱箱体において、前記発泡剤を、塩素を含まない非可燃性のHFC冷媒の母材に、塩素とフッ素とを含まないHC冷媒の溶剤を混合して形成したものである。

【0009】請求項2の発明は、外箱と内箱との間に、ポリオールとイソシアネートとを発泡剤で反応させた発泡断熱材を充填した断熱箱体において、前記発泡剤を、塩素を含まない非可燃性のHFC冷媒を1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタンの群から選び、塩素とフッ素とを含まないHC冷媒をnペンタン、イソペンタン及びシクロペンタンの群から選んで混合して形成したものである。

【0010】請求項3の発明は、発泡剤を、HFC冷媒を50重量%以上、HC冷媒を50重量%以下混合したものである。

【0 0 1 1】

【作用】請求項１の発明は、上記のように構成したことにより、ポリオールとイソシアネートとを塩素を含まない非可燃性のＨＦＣ冷媒の母材に塩素とフッ素とを含まないＨＣ冷媒の溶剤を混合させた発泡剤で発泡させて断熱箱体を形成し、断熱性や接着性に優れ、しかも、環境破壊を起こさず、非可燃性の発泡剤でた断熱材を形成できるようにしている。

【0012】請求項2の発明は、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタンの群から選ばれる非可燃性のHFC冷媒の母材に、nペンタン、イソペンタン及びシクロペンタンの群から選ばれる塩素とフッ素とを含まないHC冷媒の溶剤を混合して形成し、反応速度を落とさず、圧縮強度や寸法安定性等の物性が低下しないようにすると共に、発泡剤による環境破壊を防止するようにしている。

3

【0013】請求甲の発明は、相溶性のあるHC冷媒の可燃性を非可燃性のHF冷媒で抑制できるようにしている。

【0 0 1 4】

【実施例】 以下この発明を説明する。

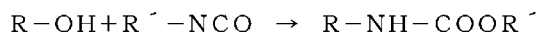
【0015】この発明はポリオールとイソシアネートとのポリウレタンフォームの原液を発泡剤で発泡させて断熱材を形成するようにしている。この断熱材は独立気泡を細かく形成するようにしている。

【 0 0 1 6 】 発泡剤は塩素を含まない非可燃性の H F C 冷媒を母材とし、この母材に塩素とフッ素とを含まない H C 冷媒の溶剤を混合して形成することにより、オゾン層の破壊係数をゼロにした冷媒で形成できるようにしている。

【0017】発泡剤の母材となるHFC冷媒は1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（以下HFC134aという）とペンタフルオロエタン（以下HFC125という）とから選ばれる。また、発泡剤の溶剤となるHC冷媒はnペンタン、イソペンタン及びシクロペンタンとから選ばれる。発泡剤の母材は非可燃性で、50重量%以上の割合で配合するのが好ましい。

【0018】発泡剤はHFC134aの母材にnペントンの溶剤を6%混合し、このnペントンが母材に溶け込むようにすることにより、前記nペントンの可燃性を防止できるようにしている。そのため、この発泡剤で発泡させた断熱材を使用した冷蔵庫等が火災によって加熱されても断熱材が燃えるのを防止できるようにしている。

【0019】一般に、硬質ポリウレタンフォームの発泡の反応式は下記のとおりであり、



ここで、 $R-OH$ ：ポリエーテルポリオール

R'-NCO: イソシアネート

$$\text{R}-\text{NH}-\text{COOR}' : \text{硬質ポリウレタン}$$

従来は発泡剤としてCFC11を使用してポリエーテルポリオールを希釈しポリエーテルポリオールの粘度を下げると共に、ポリエーテルポリオールとイソシアネートとの反応熱を利用してCFC11をガス化してフォームに封じ込めることにより、硬質ウレタンフォームを形成している。

【0020】これに対し、この発明ではCFC11を含めた規制冷媒は一切使わず、発泡剤としてHFC134aとnペンタンとの混合物を使用すると共に、ポリエーテルポリオールを開始剤に、脂肪族系で平均官能基数2～4のもの20～70重量%、平均官能基数3～5のもの15～60重量%及び芳香族アミン系で平均官能基数3～5のもの65重量%以下の混合物であり、この開始剤混合物にアルキレンオキシサイドを付加して得られる水酸基価350～500mg KOH/gのポリオールを使用し、発泡剤として上記混合物であって混合比がHFC134a50重量%以上のものを、ポリオール100重

4

量部当たり、5～55重量部使用して発泡成形している。

【0021】具体的には、以下のとおりである。

【0022】ポリオール：ショ糖と、ペンタエリスリトールと、トルエンジアミンと、グリセリンとを4：2：2の割合で混合した開始剤の混合液にプロピレンオキサイドを付加して得られた水酸基価450mg KOH/gのポリオール

イソシアネート：コスモネートM-200 三井東圧化学(株)製品

ポリメックMDI NCO 31.3%

有機ポリイソシアネートとしては、公知のものがすべて使用できるが、最も一般的なのはトルエンジイソシアネート(TDI)及びジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)である。TDIは異性体の混合物、すなわち2, 4-体100%品、2, 4-体/2, 6-体=80/20、65/35(それぞれ重合比)等はもちろん、商品名三井コスモネートTRC、武田薬品のタケネート4040等として知られる多官能性のタールを含有するいわゆる粗TDIも使用できる。また、MDIとしては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分とする純品の他に、3核体以上の多角体を含有する商品名三井コスモネートM-200、武田薬品のミリオネートMR等のポリメックMDIが使用できる。尚、有機ポリイソシアネートと後述のレジン液中の活性水素の $\text{NCO}/\text{H}$ (活性水素)=0.70~5.00(当量比)が特に好適である。

【0023】触媒：花王（株）製品 カオライザーN  
O. 1（テトラメチルヘキサメチレンジアミン）

触媒としては、上記の他トリエチルアミン、トリプロピルアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン等のアミン系ウレタン化触媒が使用できる。

【0024】これらの触媒は、単独で又は混合して用いることができ、その使用量は活性水素を持つ化合物100重量部に対して0.0001～10.0重量部が適当である。

【0025】整泡剤：日本ユニカ（株）製品 SZ-1653

整泡剤としては、公知の有機珪素界面活性剤が用いられ、上記の他に例えば、日本ユニカー（株）製のＬ－５４２０、ＳＺ－１６４５、信越化学工業（株）製のＦ－３４３、Ｆ－３４８等が適当である。

【0026】この整泡剤の使用量は、活性水素を持つ化合物と有機ポリイソシアネートの総和100重量部に対して0.1重量部～10重量部である。

【0027】その他、難燃剤、可塑剤、安定剤、着色剤を必要に応じて添加する。

【0028】そして、上記したポリエーテルポリオールと触媒と整泡剤と水と発泡剤を密閉容器に所定量作り、高圧発泡機に密閉状態で移液してレジンとした。レジン

及び有機ポリイソシアネート（コスモネートM-200）の液を20℃に調整し、高圧発泡機の吐出量を30Kg/分とし、下述する所定の割合でレジンと有機ポリイソシアネートの発泡液を箱体（金属製外箱とABS樹脂製内箱）内の空間に注入し、7分後に脱型して形成される。

【0029】以上の実施例により、この発明の処方得られる硬質ポリウレタンフォームは、図1に示すように二酸化炭素、シクロペンタンに比べて低温時のガス熱伝導率が小さく良好になるため、低温域での断熱性能の低下を抑えられる。しかも、HFC134aとnペンタンとを混合させた発泡剤は低温領域でのガス熱伝導率が従来のCFC11と同等であり、一般特性を損なうことなく、CFC11と略同等の優れた寸法安定性、断熱性能及び接着性を示すことが判った。

【0030】すなわち、本実施例の硬質ポリウレタンフォームは上記の構成により、ポリオールに特殊混合物を使用し、発泡剤としてHFC134aとnペンタンの混合物を使用して、断熱性及び接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームを成形することができる。このため、塩素を含んだ冷媒を使用することなく、環境保護に寄与できると共に、整泡剤や難燃剤等の他の助剤は従来のものを使用することができ、しかも、従来既存の発泡機をそのまま使用して発泡成形することができる。

【0 0 3 1】

【発明の効果】以上のように請求項１の発明によれば、外箱と内箱との間に、ポリオールとイソシアネートとを発泡剤で反応させた発泡断熱材を充填した断熱箱体にお

いて、前記発泡剤を、塩素を含まない非可燃性のHFC冷媒の母材に、塩素とフッ素とを含まないHC冷媒の溶剤を混合して形成したので、塩素を含んだ冷媒を使用することなく、断熱性や接着性に優れた硬質ポリウレタンフォームを形成でき、環境保護に寄与すると共に、整泡剤や難燃剤等の他の助剤を従来のものをそのまま使用することができ、しかも、既存の発泡機をそのまま使用して発泡成形することができる。

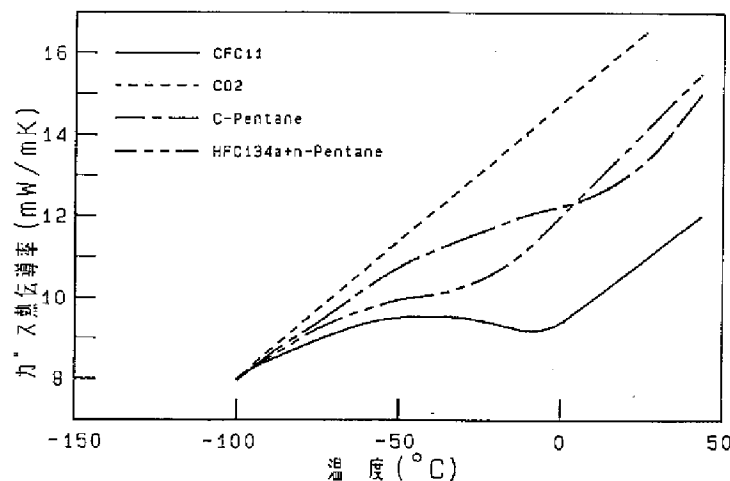
【 0 0 3 2 】 請求項 2 の発明は、外箱と内箱との間に、  
10 ポリオールとイソシアネートとを発泡剤で反応させた発  
泡断熱材を充填した断熱箱体において、前記発泡剤を、  
塩素を含まない非可燃性の H F C 冷媒を 1, 1, 1, 2  
-テトラフルオロエタン、ペンタフルオロエタンの群か  
ら選び、塩素とフッ素とを含まない H C 冷媒を n ペンタ  
ン、イソペンタン及びシクロペンタンの群から選んで混  
合して形成したので、前記発泡剤を非可燃性にするこ  
とができ、ポリオールと相溶性のある冷媒を混合させた  
ので発泡剤の拡散係数を小さくさせられ、断熱材内での  
径時変化を小さくできるようにしたものである。

20 【0033】請求項3の発明は、発泡剤を、HFC冷媒を50%以上混合したので、ポリオールと相溶性のあるHC冷媒が可燃性でも母材の非可燃性のHFC冷媒で発泡剤を非可燃性にさせられ、火災等によって断熱材が加熱されてもこの断熱材が燃えるのを防止できるようにしたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の温度とガス熱伝導率との関係を示す特性図である。

【図 1】



(5)

特開平8-143696

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 101:00)				
C 0 8 L 75:04				

(72)発明者 萩口 定美	(72)発明者 坂田 康
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三	大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内	洋電機株式会社内